

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06134291 A

(43) Date of publication of application: 17 . 05 . 94

(51) Int. Cl

**B01J 13/02**  
**G03C 1/73**

(21) Application number: 04290394

(71) Applicant: CASIO COMPUT CO LTD

(22) Date of filing: 28 . 10 . 92

(72) Inventor: SHIOTANI MASAHIRO

(54) **LIGHT RESPONSIVE VESICLE-CONTAINING SUBSTANCE AND CONTROL OF MASS DIFFUSION LIGHT**

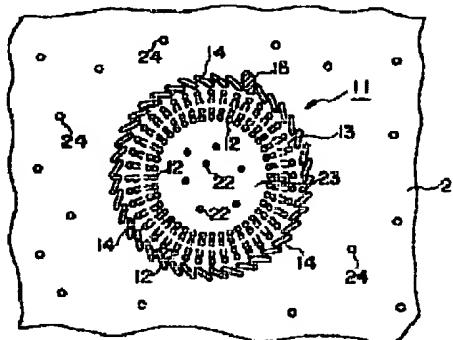
diffusion of the substances 22, 24 of the inner and outer phases.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

**PURPOSE:** To provide a vesicle-containing substance excellent in mechanical strength, having high sensitivity and capable of simply and precisely controlling the mutual diffusion of inner and outer phase substances and a method controlling the mass diffusion of the vesicle-containing substance.

**CONSTITUTION:** A vesicle 11 is formed from an anionic bimolecular film and a cis-trans photoisomerization acceptor 14 and a donor 15 discharging an electron by the irradiation with specific exciting light are absorbed on the interface thereof. Substances 22, 24 reacting with each other are arranged to the inner and outer phases of the vesicle 11. The acceptor 14 generates cis-isomerization by the irradiation with light having a wavelength different from that of the exciting light and trans-isomerization is generated by the chain electron relay between the donor 15 and the acceptor 14 due to the irradiation with the exciting light. The transmission of the substances 22, 24 passing through the vesicle 11 is increased and decreased on the basis of the cis-trans isomerization of the acceptor 14 to control the chemical reaction due to the mutual



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-134291

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 13/02

G 03 C 1/73

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

503

8910-2H

6345-4G

B 01 J 13/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数20(全22頁)

(21)出願番号

特願平4-290394

(22)出願日

平成4年(1992)10月28日

(71)出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目6番1号

(72)発明者 塩谷 雅治

東京都羽村市栄町3丁目2番1号 カシオ  
計算機株式会社羽村技術センター内

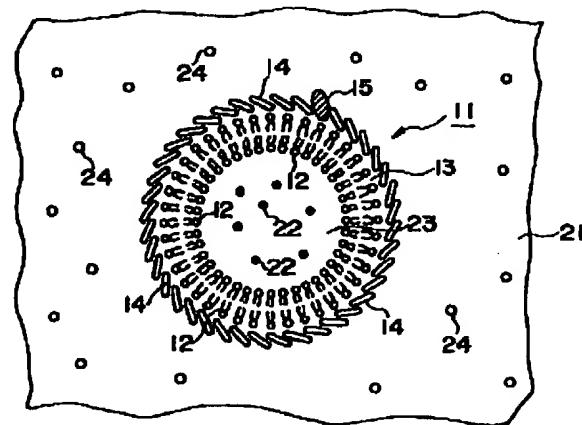
(74)代理人 弁理士 錦江 武彦

(54)【発明の名称】 光応答性ベシクル含有物およびその物質拡散光制御方法

(57)【要約】

【目的】機械的強度に優れ、感度が高く、内外相物質の相互拡散を簡単かつ精密に制御できるベシクル含有物およびその物質拡散制御方法を提供する。

【構成】ベシクル(11)は、アニオン性二分子膜で形成され、その界面にシストラנס光異性化アクセプター(14)と、特定の励起光の照射によって電子を放出するドナー(15)が吸着されている。ベシクル(11)の内相と外相には、互いに反応する物質(22、24)が配されている。アクセプター(14)は、励起光と異なる波長の光照射によりシス異性化し、また励起光の照射によるドナー(15)とアクセプター間での連鎖的電子リレーによってトランス異性化する。アクセプター(14)のこれらシストラrans異性化に基づいてベシクル11を通る物質(22、24)の透過を増減させ、内外相の各物質(22、24)の相互拡散による化学反応を制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性二分子膜で形成されたベシクル本体と、前記二分子膜のアニオン性界面にこれを実質的に覆うように吸着されたシートrans異性化する電子受容性物質からなる光応答性バルブ膜と、該光応答性バルブ膜内に共存して前記アニオン性界面に吸着され、特定波長の励起光の照射によって電子を放出する電子供与性物質とを包含するベシクルを含有し、前記ベシクルの内相と外相には、互いに反応し得るターゲット物質が配され、前記電子受容性物質は、前記励起光の波長とは異なる波長の光照射によりトランス体からシス体へ異性化し、これにより該光応答性バルブ膜を密な分子集合状態にある閉状態から乱れた分子集合状態にある開状態へ切り替え、かつ少なくとも前記励起光の照射による前記電子供与性物質と前記電子受容性物質間での連鎖的な電子リレーによってシス体からトランス体へ異性化し、これにより該光応答性バルブ膜を前記開状態から前記閉状態へ切り替え、前記電子受容性物質のシートrans異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の前記開閉状態の切り替えにより前記二分子膜を通る前記ターゲット物質の透過を増減させ、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応を制御することを特徴とする光応答性ベシクル含有物。

【請求項2】 前記アニオン性二分子膜が重合性両親媒性化合物を重合した高分子膜からなる請求項1記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項3】 前記励起光の波長が互いに異なる電子供与性物質をそれぞれ備えるとともに、各内相の前記ターゲット物質がそれぞれ異なる複数種類のベシクルを同一外相中に含有する請求項1または2記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項4】 前記アニオン性二分子膜が、常温で結晶状態となるような相転移温度を有し、該相転移温度以上の温度で液晶状態に変化する請求項1ないし3のいずれか1項記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項5】 前記ベシクル内外相の各ターゲット物質の一方が顔色剤であり、他方が染料前駆体である請求項1ないし4のいずれか1項記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項6】 重合性の両親媒性化合物からなる高分子領域と非重合性両親媒性化合物からなる低分子領域とに相分離した状態で重合処理により固定され、少なくとも前記低分子領域がアニオン性の二分子膜で形成されたベシクル本体と、前記二分子膜のアニオン性界面にこれを実質的に覆うように吸着されたシートrans異性化する電子受容性物質からなる光応答性バルブ膜と、該光応答性バルブ膜内に共存して前記アニオン性界面に吸着され、特定波長の励起光の照射によって電子を放出する電

子供与性物質とを包含するベシクルを含有し、前記ベシクルの内相と外相には、互いに反応し得るターゲット物質が配され、前記電子受容性物質は、前記励起光の波長とは異なる波長の光照射によりトランス体からシス体へ異性化し、これにより該光応答性バルブ膜を密な分子集合状態にある閉状態から乱れた分子集合状態にある開状態へ切り替え、かつ少なくとも前記励起光の照射による前記電子供与性物質と前記電子受容性物質間での連鎖的な電子リレーによってシス体からトランス体へ異性化し、これにより該光応答性バルブ膜を前記閉状態から前記開状態へ切り替え、前記電子受容性物質のシートrans異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の前記開閉状態の切り替えにより前記二分子膜を通る前記ターゲット物質の透過を増減させ、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応を制御することを特徴とする光応答性ベシクル含有物。

【請求項7】 前記励起光の波長が互いに異なる電子供与性物質をそれぞれ備えるとともに、各内相の前記ターゲット物質がそれぞれ異なる複数種類のベシクルを同一外相中に含有する請求項6記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項8】 前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜が、常温で結晶状態となるような相転移温度を有し、該相転移温度以上の温度で液晶状態へ変化する請求項6または7記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項9】 前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜が常温で液晶状態に相転移したときも前記高分子領域は結晶状態であるように、前記高分子領域を形成する二分子膜が前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜の相転移温度より高い相転移温度を有する請求項6ないし8のいずれか1項記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項10】 前記ベシクル内外相の各ターゲット物質の一方が顔色剤であり、他方が染料前駆体である請求項6ないし9のいずれか1項記載の光応答性ベシクル含有物。

【請求項11】 アニオン性二分子膜で形成されたベシクル本体と、前記二分子膜のアニオン性界面にこれを実質的に覆うように吸着されたシートrans異性化する電子受容性物質からなる光応答性バルブ膜と、該光応答性バルブ膜内に共存して前記アニオン性界面に吸着され、特定波長の励起光の照射によって電子を放出する電子供与性物質とを包含するベシクルを含有し、その内相と外相に互いに反応し得るターゲット物質が配された光応答性ベシクル含有物の物質拡散を光制御する方法であって、

前記ベシクル含有物に前記励起光の波長とは異なる波長の光を照射することによって、前記電子受容性物質をト

ランス体からシス体へ異性化させ、これにより、前記光応答性バルブ膜を密な分子集合状態にある閉状態から乱れた分子集合状態にある開状態へ切り換え、前記ベシクル含有物に少なくとも前記励起光を照射することによって、前記電子供与性物質と前記電子受容性物質間で連鎖的な電子リレーを生起させて前記電子受容性物質をシス体からトランス体へ異性化させ、これにより前記光応答性バルブ膜を開状態から閉状態へ切り換え、前記電子受容性物質のシストラנס異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の開閉の切り替えにより前記二分子膜を通るターゲット物質の透過を増減させ、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応を制御することを特徴とする光応答性ベシクル含有物の物質拡散光制御方法。

【請求項12】前記アニオン性二分子膜が重合性両親媒性化合物を重合した高分子膜からなる請求項11記載の物質拡散光制御方法。

【請求項13】ベシクル含有物が、前記励起光の波長が互いに異なる電子供与性物質をそれぞれ備えるとともに各内相のターゲット物質がそれぞれ異なる複数種類のベシクルを同一外相中に含有する請求項11または12記載の物質拡散光制御方法。

【請求項14】前記アニオン性二分子膜が、常温で結晶状態にあるような相転移温度を有し、前記励起光の照射時に該相転移温度以上に加熱してこれを液晶状態に変化させる請求項11ないし13のいずれか1項記載の物質拡散光制御方法。

【請求項15】前記内外相の各ターゲット物質の一方が顔色剤であり、他方が染料前駆体である請求項11ないし14のいずれか1項記載の物質拡散光制御方法。

【請求項16】重合性の両親媒性化合物からなる高分子領域と非重合性両親媒性化合物からなる低分子領域とに相分離した状態で重合処理により固定され、少なくとも前記低分子領域がアニオン性の二分子膜で形成されたベシクル本体と、前記二分子膜のアニオン性界面にこれを実質的に覆うように吸着されたシストラنس異性化する電子受容性物質からなる光応答性バルブ膜と、該光応答性バルブ膜内に共存して前記アニオン性界面に吸着され、特定波長の励起光の照射によって電子を放出する電子供与性物質とを包含するベシクルを含有し、その内相と外相に互いに反応し得るターゲット物質が配されたベシクル含有物の物質拡散を光制御する方法であって、前記ベシクル含有物に前記励起光の波長とは異なる波長の光を照射することによって、前記電子受容性物質をトランス体からシス体へ異性化させ、これにより、前記光応答性バルブ膜を密な分子集合状態にある閉状態から乱れた分子集合状態にある開状態へ切り換え、

前記ベシクル含有物に少なくとも前記励起光を照射することによって、前記電子供与性物質と前記電子受容性物質間で連鎖的な電子リレーを生起させて前記電子受容性物質をシス体からトランス体へ異性化させ、これにより前記光応答性バルブ膜を開状態から閉状態へ切り換え、前記電子受容性物質のシストラанс異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の開閉の切り替えにより前記二分子膜を通るターゲット物質の透過を増減させ、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応を制御することを特徴とする光応答性ベシクル含有物の物質拡散光制御方法。

物質をシス体からトランス体へ異性化させ、これにより前記光応答性バルブ膜を開状態から閉状態へ切り換え、前記電子受容性物質のシストラанс異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の開閉の切り替えにより前記二分子膜を通るターゲット物質の透過を増減させ、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応を制御することを特徴とする光応答性ベシクル含有物の物質拡散光制御方法。

【請求項17】前記ベシクル含有物が、前記励起光の波長が互いに異なる電子供与性物質をそれぞれ備えるとともに各内相の前記ターゲット物質が異なる複数種類のベシクルを同一外相中に含有する請求項16記載の物質拡散光制御方法。

【請求項18】前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜が、常温で結晶状態となるような相転移温度を有し、前記励起光の照射時に該相転移温度以上に加熱してこれを液晶状態へ変化させる請求項16または17記載の物質拡散光制御方法。

【請求項19】前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜が常温で液晶状態に相転移したときも前記高分子領域は結晶状態であるように、前記高分子領域を形成する二分子膜が前記低分子領域を形成するアニオン性二分子膜の相転移温度より高い相転移温度を有する請求項16ないし18のいずれか1項記載の物質拡散光制御方法。

【請求項20】前記内外相の各ターゲット物質の一方が顔色剤であり、他方が染料前駆体である請求項16ないし19のいずれか1項記載の物質拡散光制御方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光刺激によって物質分子の拡散透過性を制御する膜透過制御ベシクル系に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】リン脂質、合成ジアルキル型界面活性剤等の両親媒性物質は、水等の特定の溶媒中で自己集合して二分子膜を形成する。三次元的に閉じた袋のような状態の二分子膜は、ベシクル（小胞体）と呼ばれる。

【0003】ベシクルの内相には、各種の物質を閉じ込めることができる。ベシクルのサイズは、ナノメートルのオーダーのものが作り易く、むしろミクロンオーダーの方が作り難いので、サブミクロンサイズのカプセルとして応用が検討されている。近年、二分子膜構造の乱れを制御することにより、ベシクルの内相外相間の分子拡散性を制御することが試みられている。

【0004】例えば、光異性化物質であるアゾベンゼン基を含む化合物をベシクルを構成する二分子膜中に混在させるものである。すなわち、光異性化物質のシストラанс異性化により二分子膜の密な分子集合状態—乱れた分子集合状態間の状態変化を制御し、二分子膜を通る

物質の拡散を制御するのである。

【0005】しかしながら、上記タイプのベシクルは、光の入射量に対する光異性化物質のシーストランス異性化量が小さいことから、感度が低いという問題がある。また、光異性化物質が二分子膜中に混在しているので、二分子膜の乱れによりベシクル構造が維持できなくなり、破壊されることもある。

【0006】ところで、イオン性両親媒性物質のミセルや二分子膜等のイオン性界面においては、厚さ数百オングストロームに及ぶ電気二重層が形成されており、この電気二重層は、その微視的のサイズ故に、大きな電位勾配を有する静電場となっている。

【0007】このようなイオン性界面に光励起され易い電子供与性物質（ドナー）と電子受容性物質（アクセプター）を吸着させた系においては、通常の溶液系とは異なり、アクセプター／ドナー間の逆電子移動が抑制されることが知られており、逆電子移動が抑制される結果としていくつかの興味深い現象が報告されている。その1つとして、アニオン性界面に形成された一群のアクセプター間での電子リレー共鳴による連鎖的シーストランス異性化反応がある。

【0008】この現象は、一光子吸収によってドナーフィラムからアクセプターフィラムへ電子移動が行なわれた後、一群のシス状態のアクセプターの間で電子の受渡しが順次リレー的に行なわれるものである。シス状態のアクセプター分子は、電子を一旦受け取るが、次に、隣接するシス状態のアクセプター分子に電子を渡す（酸化）過程においてトランス状態に立体異性を起こす。すなわち、一光子の吸収がトリガーとなって多数のアクセプターフィラムが連鎖的にシス状態からトランス状態へと異性化することになる。

【0009】実際のアニオン性界面として、ミセル系、エマルジョン系、二分子膜系、シリカコロイド系、高分子電解質系において、これらの事実が確認されており、現状では、100～250程度の量子効率が得られている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、連鎖的電子リレーによる光異性化物質のトランス異性化を利用して、機械的強度に優れ、感度が高く、内外相物質の相互拡散を簡単かつ精密に制御できるベシクル含有物およびその物質拡散制御方法を提供することを課題とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するために、本発明では、（1）両親媒性化合物によって二分子膜ベシクルを形成し、（2）両親媒性化合物としてアニオン性の分子を用い、

【0012】（3）二分子膜のアニオン性界面に、特定波長の光を吸収して電子を放出する電子供与性物質（ド

ナー）と、シーストランス光異性化する電子受容性物質（アクセプター）を吸着させ、（4）ベシクルの内外相に、相互拡散あるいは互いに化学反応可能なターゲット物質を隔離して配するという基本構成をとっている。

【0013】すなわち、本発明によれば、本発明の光応答性ベシクル含有物は、アニオン性二分子膜で形成されたベシクル本体と、前記二分子膜のアニオン性界面にこれを実質的に覆うように吸着されたシーストランス異性化する電子受容性物質からなる光応答性バルブ膜と、該光応答性バルブ膜内に共存して前記アニオン性界面に吸着され、特定波長の励起光の照射によって電子を放出する電子供与性物質とを包含するベシクルを含有し、その内相と外相に互いに反応し得るターゲット物質が配されている。

【0014】前記電子受容性物質は、前記励起光の波長とは異なる波長の光照射によりトランス体からシス体へ異性化する。この異性化により、光応答性バルブ膜は緻密な分子集合状態にある閉状態から乱れた分子集合状態にある開状態へ切り換わる。また、前記電子受容性物質は、少なくとも前記励起光の照射による前記電子供与性物質と前記電子受容性物質間での連鎖的な電子リレーによってシス体からトランス体へ異性化し、これにより光応答性バルブ膜が開状態から閉状態へ切り換わる。

【0015】前記電子受容性物質のこのようなシーストランス異性化に基づく前記光応答性バルブ膜の前記開閉状態の切り替えにより前記二分子膜を通るターゲット物質の透過が増減し、内外相の各前記ターゲット物質の相互拡散による化学反応が制御される。上記二分子膜は、非重合性および/または重合性両親媒性化合物によって構成される。

【0016】二分子膜全体を重合性両親媒性化合物で形成し、これを重合させることによって、非重合性両親媒性化合物を用いたベシクルよりも力学的強度がさらに向上したベシクルが得られる。

【0017】また、二分子膜を非重合性両親媒性化合物と重合性両親媒性化合物とで形成すると、両者が膜内で相分離し、これを重合処理に供することによって重合性両親媒性化合物が重合した高分子化領域とこれに囲まれた非重合性両親媒性化合物からなる低分子領域とからなる相分離二分子膜ベシクル構造が得られる。

#### 【0018】

【実施例】以下、本発明を図面を参照しながら、実施例に基づき具体的に説明する。なお、全図を通して同じ符号は、同じ物を示す。

#### ＜第1の実施例＞

【0019】図1には、第1の実施例による光応答性ベシクル含有物が模式的に示されている。図1に示されるように、第1の実施例による光応答性ベシクル含有物は、ベシクル11とこのベシクル11を分散させている分散媒21を含み、ベシクル11の内相には、第1のタ

一ゲット物質22が溶媒23中に存在し、ベシクル外相を構成する分散媒21には、ベシクル11の内相の第1のターゲット物質22と化学反応し得る第2のターゲット物質24が存在する。

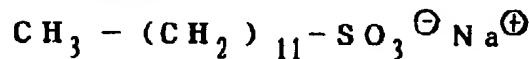
【0020】ベシクル11は、両親媒性化合物12で形成された閉じた二分子膜からなるベシクル本体13を包含する。一般に、二分子膜は、相転移特性を有しており、相転移温度Tcを越える温度では流動性を示す液晶状態にあるが、Tc未満の温度では、ゲル状態(結晶状態)となるので物質透過に対してより高いバリアー性を示す。そのような二分子膜を構成する化合物12として、種々の両親媒性化合物が知られているが、本発明では、アニオン性の両親媒性化合物を用いる。アニオン性両親媒性化合物12として、各種のカルボン酸塩(RCOOM)、スルホン酸塩(RSO<sub>3</sub>M)、スルホン酸エステル塩(ROSO<sub>3</sub>M)、リン酸エステル塩(ROPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>) (これらの式において、Rは、直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、アルキル置換芳香族基(例えば、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン)等を表わし、Mは、Na、Ca、Mg等を示す)等を使用することができる。また、生体材料である\*

\*リン脂質も使用できる。本発明で使用できるアニオン性両親媒性化合物の具体例を下記化1~化5に示すが、これらに限定されるものではない。

【0021】

【化1】

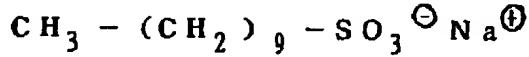
ドデシル硫酸ナトリウム



【0022】

【化2】

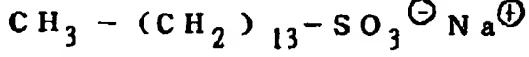
デシル硫酸ナトリウム



【0023】

【化3】

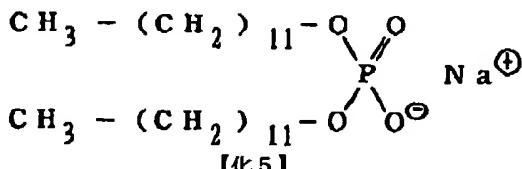
テトラデシル硫酸ナトリウム



【0024】

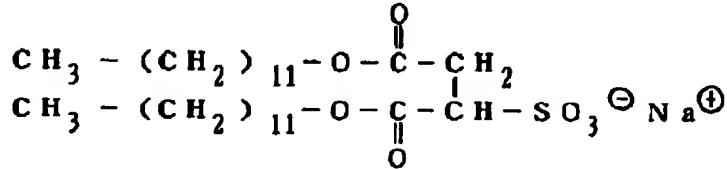
【化4】

リン酸ジドデシル・ナトリウム塩



【化5】

スルホコハク酸ジドデシル・ナトリウム塩



【0025】

可視光照射または暗所での加熱によりエネルギーの低いトランス状態に戻ることが知られている。

【0026】アニオン性両親媒性化合物は、溶媒中でイオン解離し、そのアニオン部が自己集合して二分子膜を形成する。このアニオン性の二分子膜の界面には、厚さが数百オングストロームに及ぶ電気二重層が形成されており、大きな電位勾配を有する静電場となっている。

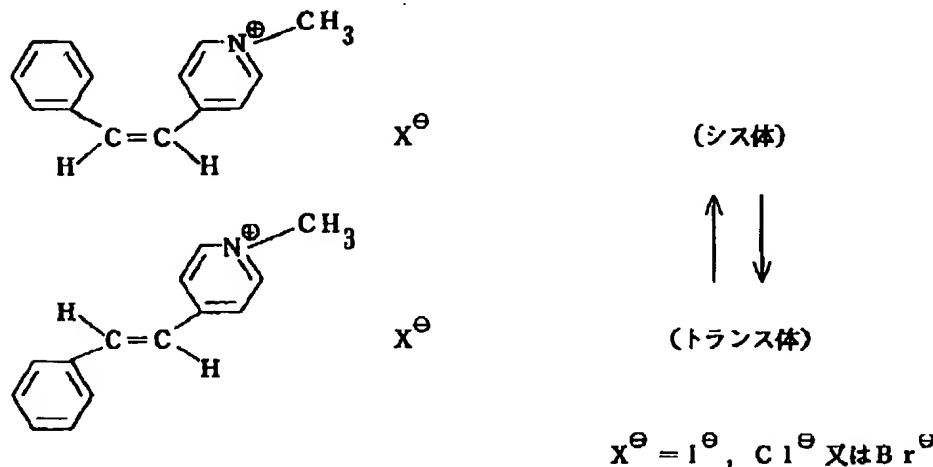
【0027】ベシクル本体(二分子膜)13の外表面(アニオン性界面)には、シーストランス光異性化物質14が吸着されている。シーストランス光異性化物質14は、特定の波長の光を吸収して分子内の結合様式あるいは電子状態に変化を生じ、最終的に分子の立体構造が変化する物質である。例えば、σ結合とπ結合から構成された二重結合を有する分子は、紫外光を吸収してππ

\*遷移し、反結合状態に転じた2つの電子の反発により分子平面がねじれ、エネルギーの高いシス状態になり、

して、アゾベンゼンやスチルベンの各種誘導体が知られているが、本発明においてシーストランス光異性化物質14はアニオン性二分子膜界面において電子リレーを行うアクセプター及びメディエーターとしても機能するものであるから、カチオン性のものを用いることが有用であり、特にビリジニウムイオン部位を含むものが好ましい。そのようなシーストランス光異性化物質14の具体例を下記化6~化8に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

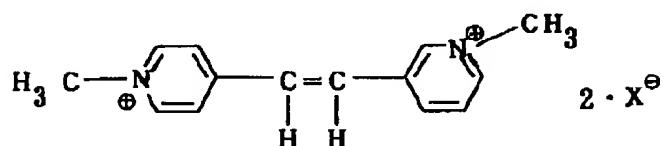
【化6】

N-メチル-4-( $\beta$ -スチリル)ピリジニウムハライド

【0030】

【化7】

メチル-3-[2-(4-メチルピリジニウム)エテニル]  
ピリジニウムハライド

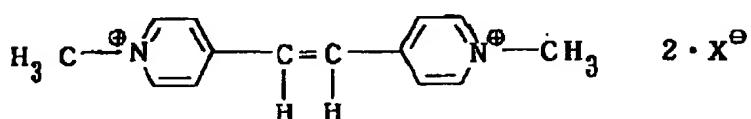


$X^- = I^-, Cl^-$  又は  $Br^-$

【0031】

【化8】

メチル-4-[2-(4-メチルピリジニウム)エテニル]  
ピリジニウムハライド



$X^- = I^-, Cl^-$  又は  $Br^-$

【0032】カチオン性のシス-トランス光異性化物質14は、ベシクル本体13を構成する両親媒性化合物12のカチオン部と1対1で交換され、いわゆる単分子膜となってベシクル本体13の界面にこれを全面的に覆つて吸着される。

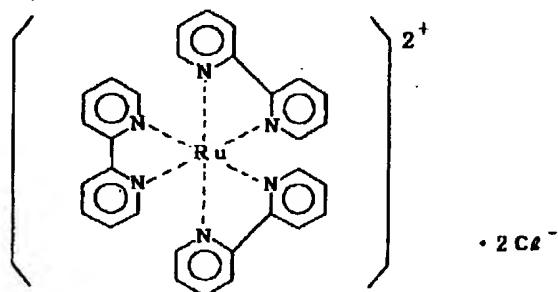
【0033】ベシクル本体13の界面には、さらに、ドナー分子15が吸着されている。ドナー15は、特定波長の吸収によって電子放出する物質であり、可視光照射によって励起され電子供与性となる色素を好ましく用いることができる。そのような色素としては、例えば、下

11

記化9に示すルテニウムトリスピビリジル錯体、下記化  
10に示すポルフィリン誘導体、下記化11に示す各種  
金属ポルフィリン錯体を挙げることができるが、本発明\*  
【化9】  
トリス(2,2'-ビビリジン)ルテニウムジクロリド

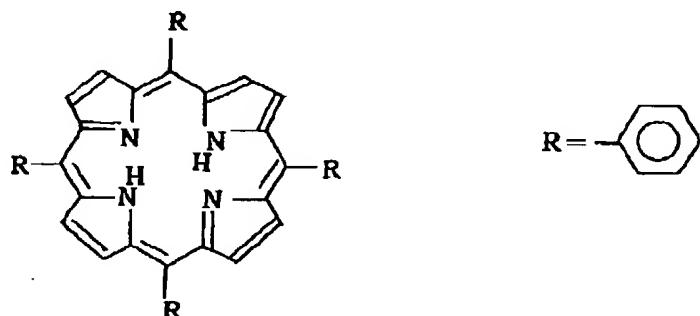
12

\*はこれらに限定されるものではない。  
【0034】



【0035】

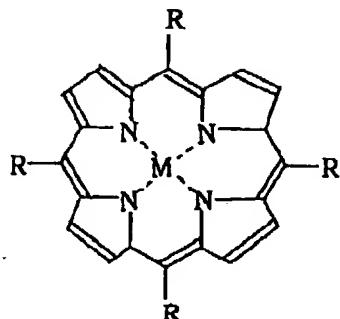
【化10】  
テトラフェニルポルフィリン (H<sub>2</sub>TPP)



【0036】

【化11】

## 金属ポルフィリン錯体



(1)  $M = Zn$ ,  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$   
亜鉛テトラフェニルポルフィリン ( $ZnTPP$ )

(2)  $M = Zn$ ,  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$   
亜鉛テラゾジオテトラキス (p-スルホフェニル) ポルフィリン  
( $ZnTPPS$ )

(3)  $M = Sn$  (IV),  $R = -\text{C}_6\text{H}_4-$   
スズテトラフェニルポルフィリン ( $SnTPP$ )

ベシクル本体13の界面に吸着されているドナー分子15は、可能な限り少ない方が望ましく、ベシクル1個当たり1分子吸着していれば十分である。

【0037】さて、以上のように構成されたベシクル1の内相には、第1のターゲット物質22が溶媒23とともに封入されている。本例では、第1のターゲット物質22として顔色剤が用いられている。この顔色剤22は、後に詳述する第2のターゲット物質24である染料前駆体と化学反応してこれを発色させる物質であり、例えばロイコ染料の顔色剤として、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ビスフェノールA等のフェノール類、サリチル酸亜鉛誘導体、芳香族カルボン酸金属塩、酢酸等の酸性物質を用いることができる。溶媒23としては、通常、水が用いられる。

【0038】ベシクル11を分散させている分散媒21(第2のターゲット物質24の溶媒であってもよい)には、第2のターゲット物質24が配されている。本例では、この第2のターゲット物質24は、通常無色であるが、第1のターゲット物質22である顔色剤(酸性物質)と反応して発色する染料前駆体が用いられ、例えばロイコ染料が好適に使用できる。ロイコ染料としては、フタリド系、フルオラン系、トリフェニルメタン系、フ

エノチアジン系、スピロビラン系の各染料を例示することができる。より具体的には、一般的な感圧紙や感熱紙等に広く用いられているクリスタルバイオレットラクトン、カルバゾールブルー、インドリルレッド、ビリジンブルー、ローダミンBラクタム、マラカイトグリーン、3-ジアルキルアミノ-7-ジアルキルアミソフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルーを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。ベシクル外相21を構成する分散媒は、第2のターゲット物質(染料前駆体)24の溶媒でもあり得、通常、水が用いられる。かくして、第1および第2のターゲット物質22、24は、ベシクル本体13の二分子膜によって隔離されている。

【0039】図2には、このようなベシクルを複数個(図では、3個)含有するベシクル含有物が容器10に収容された状態で示されている。容器10の外部には、ベシクル11の二分子膜を介する物質透過性を制御するための光源装置が配設されている。この光源装置は、光異性化物質14をトランス体からシス体へ異性化させる光を発する第1の光源(例えば、紫外線光源)30とドナー15の励起光を発する第2の光源(例えば、可視光源)31とからなる。次に、上記ベシクル含有物の製造

方法の一例を図3～図5に基づいて詳しく説明する。

(1) 溶液の加熱 (図3のST1)

ベシクル内相に封入すべき第1のターゲット物質22を溶媒23に溶かす。この溶液をアニオン性両親媒性化合物の相転移温度Tc以上の温度に熱する。

(2) 両親媒性化合物の投入 (図3のST2)

両親媒性化合物12を上記工程(1)で調製した溶液に溶かし、十分に攪拌する。

(3) ベシクル本体の形成 (超音波照射) (図3のST3)

上記工程(2)で得られた溶液をTc以上の温度に保ちながら、超音波を照射し、ベシクル本体13を形成する。

(4) 光異性化物質とドナーの吸着 (図4のST4)

【0040】工程(3)で得られたベシクル本体13含有溶液をしばらくの間放置して自然冷却させた後、カチオン性の光異性化物質14とドナー15を溶かした溶液を添加し、しばらく放置する。これにより光異性化物質14とドナー15がベシクル本体13の膜表面に吸着し、本発明のベシクル11を形成する。

(5) 分離 (図4のST5)

工程(4)に統いて、ベシクル11の外相に存在する第1のターゲット物質22を透析、ゲル濾過、遠心分離等の手段により除去する。

(6) ベシクル外相系の形成 (図5のST6)

ベシクル外相に配すべき第2のターゲット物質24を溶媒21に溶かした溶液を工程(5)までの処理が終わった溶液に添加する。

以上により、本例のベシクル含有物が完成する。次に、上記第1の実施例によるベシクル含有物の作製例を記載する。

【0041】先ず、第1のターゲット物質である顔色剤としての酢酸を溶媒である水に溶かし、0.3Mの溶液10ccを調製する。これを約80℃に保ちながら、アニオン性両親媒性化合物であるジドデシルリン酸ナトリウム15マイクロモルを加え、十分に攪拌し、あるいは振盪する。これにより溶液は乳白色の状態になり、比較的大きなサイズの多重相ベシクルが形成される。その後、温度を約80℃に保ちながら、超音波ホモジナイザーによって10分～20分間超音波処理すると、溶液は半透明の状態になり、単一層(二分子膜)のベシクル本体が形成される。次に、カチオン性光異性化物質としてのN-メチル-4-(β-スチリル)ピリジニウムクロリド15マイクロモル及びドナーとしてのトリス(2,2-ビビリジン)ルテニウムジクロリド0.1マイクロモルを水に溶かし、これを上記ベシクル本体含有溶液中に投入する。これにより、光異性化物質とドナーとがベシクル本体の膜表面に吸着され、本発明のベシクルが得られる。ついで、得られた溶液系をゲル濾過してベシクル外相に残存する酢酸等を除去する。

【0042】最後に、ベシクル外相に配すべき第2のターゲット物質である染料前駆体としてのクリスタルバイオレットをこの溶液中に添加する。こうして、本発明の第1の実施例によるベシクル含有物が得られる。

【0043】さて、次に、以上のように構成された本発明のベシクル含有物の物質拡散光制御方法を図面を参照して説明するが、まず初めに、ベシクル担体の動作について述べる。

10 (1) 本発明のベシクル単体の動作について (図6ないし図9) :

(a) 初期状態 (図6)

【0044】熱的に安定な初期状態では、スチルベン誘導体等の光異性化物質14は、平面的分子形態のトランス状態で安定しており、密に分子凝集しているため、光異性化物質14は緻密な集合状態となっている。それ故、この光異性化物質14からなる単分子膜の物質透過性は低い。すなわち、光異性化物質14の単分子膜は、ベシクルの物質透過に関していわば閉状態にある。また、ベシクル本体13を構成する二分子膜は、常温において結晶状態にないので、この二分子膜の物質透過性も低い。従って、初期状態では、ベシクル内相物質(顔色剤)22とベシクル外相物質(染料前駆体)24とは、ベシクル膜によって充分に隔離される。

(b) 第1の光( $h\nu_1$ )の照射 (シス異性化) (図7)

【0045】図2に示す第1の光源30から、波長 $\nu_1$ のスペクトル成分光を含む光 $h\nu_1$ をベシクル11に照射する。これにより、光異性化物質14が波長 $\nu_1$ の成分光を1分子吸収すると、励起されて分子の立体構造が変化する、すなわちシス状態に異性化する。なお、例えばスチルベン誘導体の場合、波長 $\nu_1$ に相当する光は、紫外領域にある。このシス状態では、スチルベンは、トランス状態で2つのベンゼン環が存在していた平面に対して2つのベンゼン環部分が、立ち上がった構造となる。この相互の立体障害のためにスチルベン誘導体の分子凝集は、ゆるくなり、乱れた膜構造となり物質がその乱れた膜構造部分を通過し易くなるので、スチルベン誘導体の膜の物質透過性が高くなる。すなわち、光異性化物質14の単分子膜は物質透過に関し開状態に切り替わる。しかしながら、この状態でも、二分子膜はなお結晶状態にないので、ベシクル膜全体としては、物質透過性は低い。なお、この過程において、ドナー分子15は関与しない。

(c) 物質拡散の開始・進行(加熱) (図8)

【0046】次に、ベシクル系を二分子膜の相転移温度Tc以上の温度に加熱して、ベシクル本体13を構成するアニオン性両親媒性化合物12の二分子膜を液晶状態に相転移させる。この場合、Tcは、光異性化物質14が元の立体状態(トランス状態)に戻る臨界温度よりも充分に低い必要があり、この点を考慮して両親媒性化合

物12を選定する。

【0047】こうして液晶状態に相転移した二分子膜は、その物質透過性が高くなり、また、光異性化物質14の単分子膜の物質透過性も上記光照射により既に高く（すなわち、開状態に）なっているので、ベシクル内相物質（顔色剤）22とベシクル外相物質（染料前駆体）24が、ベシクル膜を通して互いに拡散し始めるようになる。

【0048】時間の経過とともに、ベシクル外相物質である染料前駆体24は、ベシクル内相中へ拡散してゆく。また、ベシクル内相物質である顔色剤22も、ベシクル外相中へ拡散してゆく。その結果、染料前駆体24と顔色剤22とが化学反応して色素25を形成し、発色する。なお、ベシクル内相物質22とベシクル外相物質24それぞれの拡散量、従って発色量は、それぞれの分子のサイズやベシクル内外相の浸透圧差等によって異なるが、両物質の総拡散量（発色濃度）は、拡散時間tにより制御できる。

(d) 第2の光( $h\nu_2$ )の照射（電子リレーによるトランス異性化：物質拡散の停止）（図9）

本発明において、上記物質拡散を停止するためには、図2に示す第2の光源31から、波長 $\nu_2$ のスペクトル成分光を含む第2の光 $h\nu_2$ を照射する。

【0049】一般に、光異性化物質を元の立体分子構造に戻すためには、上記波長 $\nu_1$ とは異なる波長の光を吸収させるか、あるいは特定の温度以上に加熱する必要がある。本発明においては、ドナー分子15を励起する波長の光( $h\nu_2$ )を照射するものである。上記作製例で用いたルテニウム錯体の場合、 $h\nu_2$ に相当する光は可視光領域にある。

【0050】この第2の光の照射によってドナー分子15が1光子吸収して励起状態になると、このドナー分子15から、アクセプターであるシストラヌス異性化分子14へ1電子移動が行なわれる。そして、さらに、アニオン性静電場の効果によりアクセプター14からドナー15への逆電子移動が抑制される結果、一群のシス状態の光異性化分子14の間で電子の受渡しが順次リレー的に行なわれる。このとき、シス状態の光異性化物質14は、電子を一旦受け取るが、次に、隣接するシス状態の同物質14に電子を渡す（酸化）過程においてトランス状態に立体異性化する。これは、シス体よりもトランス体の方がエネルギー的により安定なためである。最終的に、ベシクル本体13の界面に吸着された全てのシス状態の光異性化物質14がトランス状態に異性化する。

【0051】スチルベン誘導体等の光異性化物質14は、トランス状態で密に分子凝集するので、光異性化物質14の単分子膜は、緻密な膜構造に戻り、閉状態に切り替わる。このため、物質透過性は低くなり、顔色剤22および染料前駆体24はベシクル膜を透過しにくくなり、物質拡散（発色の進行）が停止する。

【0052】すなわち、1光子のみの吸収によって、ベシクル界面に吸着された多数のシス状態の光異性化分子14が連鎖的にトランス状態へ異性化し、ベシクル膜の物質透過性が減少して物質拡散が停止することになる。従って、きわめて高感度の光応答性が得られるものである。この場合のシストラヌス光異性化の量子効率は、ベシクル上の光異性化分子14の吸着数で与えられるから、ベシクル本体13を構成する両親媒性分子12の凝集数と比例関係にあり、ある程度大きなベシクル本体13を形成すれば、より高い量子効率が得られることとなる。このように、光異性化物質14の分子膜は、照射された光に応答して開閉状態が切り替わり、物質透過に対するバルブの役割をなす。

【0053】なお、本発明において、シストラヌス異性化は、ドナー色素分子により分光増感されているので、励起波長が異なるドナー色素分子を用いることにより光応答波長を容易に変えることができるという利点もある。

(I) ベシクル含有溶液系全体の物質拡散光制御方法について（図10）：

(a) 初期状態（図10のST1）

【0054】上記(I) (a)に述べたように、熱的に安定な初期状態では、ベシクル11の物質透過性は低い。従って、ベシクル内相物質（顔色剤）22はベシクル外相へ拡散せず、また、ベシクル外相物質（染料前駆体）24もベシクル内相へ拡散しない。従って、溶液系の色変化は生じない。

(b) 第1の光( $h\nu_1$ )の照射（シス異性化）（図10のST2）

【0055】図2に示す第1の光源30から、波長 $\nu_1$ のスペクトル成分光を含む光 $h\nu_1$ をベシクル11に照射することにより、全ての光異性化物質を励起してシス状態に異性化させ、光異性化物質の単分子膜を開状態に切り換える。しかしながら、上記(I) (b)に述べたように、ベシクル11全体としては、物質透過性は低いので、ベシクル内相物質（顔色剤）22はベシクル外相へ拡散せず、また、ベシクル外相物質（染料前駆体）24もベシクル内相へ拡散しない。従って、この状態でも溶液系の色変化は生じない。

(c) 第2の光( $h\nu_2$ )の照射（電子リレーによるトランス異性化）（図10のST3）

【0056】図2に示す第2の光源31から、波長 $\nu_2$ のスペクトル成分光を含む第2の光 $h\nu_2$ をその強度を制御しながらベシクル11に照射する。図10には、照射強度の異なる2つの例を示してある（図中、系統a（上段）は光の照射強度の高い場合を、系統b（下段）は光の照射強度の低い場合を示す）。

【0057】ドナー分子は、その固有の吸光率で光を吸収し、光励起されるので、充分に短い光照射時間では全てのベシクル11におけるドナー分子が励起状態になる

ものではない。ドナー分子が励起されたベシクル11では、シス状態の光異性化分子全てが電子リレー反応によってトランス異性化し、光異性化物質の単分子膜は閉状態に切り替わる。ドナー分子が励起されなかつたベシクル11では、光異性化分子は、シス状態のままであり、光異性化物質の単分子膜は閉状態のままである。トランス異性化したベシクル11の量は、照射強度の高い（系統a）方が、照射強度の低い場合（系統b）よりも多い。このように、光の照射強度を制御することにより溶液中のトランス異性化するベシクルの量を制御できる。なお、この過程は、電子リレー反応に基づくものであるので、きわめて高感度の光応答性が得られる。

(d) 物質拡散の開始・進行（図10のST4）

【0058】次に、上記I(c)に述べたように、ベシクル系を相転移温度Tc以上での温度に加熱して、ベシクル膜を構成するアニオン性両親媒性化合物の二分子膜を液晶状態に相転移させる。

【0059】このとき、光異性化分子がトランス状態に異性化しているベシクルにあっては、ベシクル全体としては物質の透過性が低い状態にあるので、物質の膜透過拡散を生じさせず、従って、溶液系の色変化には関与しない。他方、光異性化分子がシス状態のままであるベシクルでは、ベシクル膜の物質透過性が高くなるので、顕色剤22と染料前駆体24がベシクル膜を透過して相互に拡散し始める。その結果、顕色剤22と染料前駆体24が化学反応して色素25を生成し、発色する。かくして、II(c)の段階でトランス異性化しなかつたベシクル11の量に従って色素の生成量が定まることがある。また、色素25の生成量は、時間の経過とともに増加し、発色濃度も高まるので、溶液系の発色濃度は、拡散時間tによっても制御することができる。

(e) 物質拡散の停止（図10のST5）

加熱を停止し、ベシクル系の温度が相転移温度Tc未満になると、ベシクル本体を構成する二分子膜が結晶状態に相転移する。その結果、ベシクルの物質透過性が低下し、溶液系の色変化は停止する。

(f) 潜在的膜透過情報の消去（図10のST6）\*

\*図2に示す第2の光源31から、波長 $\nu_2$ のスペクトル成分光を含む第2の光 $h\nu_2$ を充分な強度で、または充分な時間照射する。

【0060】すると、全てのドナー分子が励起して、全てのベシクルの全ての光異性化分子が電子リレー反応によりトランス異性化し、光異性化物質の単分子膜は閉状態に切り替わる。その後は、再びベシクル系をTc以上の温度に加熱してもベシクルの物質透過性が低くなっているため、拡散による発色反応は生じない。すなわち、10 各々のベシクルに潜在的に記録された発色に関する情報が消去されることとなる。

【0061】以上述べたように、第1の実施例によれば、光異性化物質14は、ベシクル本体を構成する二分子膜内には存在せず、このベシクル本体13の界面を単分子膜状に覆って存在するため、従来のベシクルのように光異性化物質が多量に二分子膜内に存在することによるベシクルの機械的強度の低下はなく、しかもトランス異性化に電子リレーを利用してるのでベシクルの感度も非常に高い。

20 <第2の実施例>

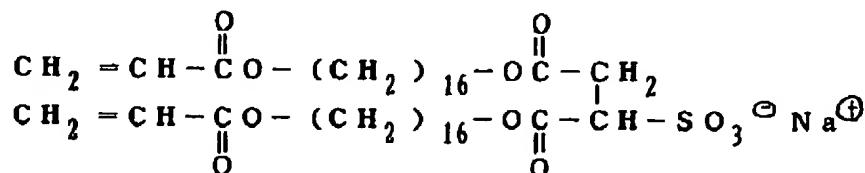
【0062】この実施例は、ベシクル膜構造の破裂や、ベシクル膜同士の融合をさらに抑制し、長期安定性により優れたベシクル膜を得るために、ベシクル本体膜を高分子化したものである。この実施例において、アニオン性二分子膜を構成する両親媒性化合物として、重合性の両親媒性界面活性剤を用いている。

【0063】図11に本実施例のベシクル含有物を示す。このベシクル含有物は、ベシクル本体13を構成する二分子膜が重合性のアニオン性両親媒性化合物16で作られ、これらが重合して高分子化していること以外は、第1の実施例と同様の構造を有する。この実施例における二分子膜を構成する重合性のアニオン性両親媒性化合物16の例を下記化12～化14に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【化12】

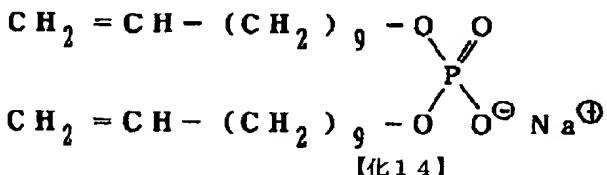
1. 2-ビス-[16-(アクリロイルオキシ)ヘキサデシルカルボニル]エタンスルホン酸ナトリウム



【0065】

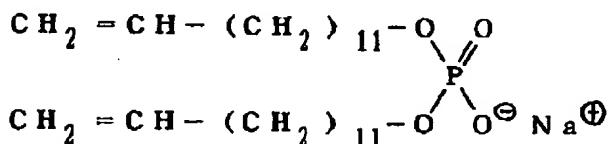
【化13】

## リン酸ウンデセニル・ナトリウム塩



【0066】

## リン酸ジ(トリデセニル)・ナトリウム塩



【0067】このようなベシクルは、第1の実施例のベシクル含有物を製造する手順に準じて製造できる。すなわち、まず、ベシクル内相に封入すべき顔色剤22を溶媒23に溶かし、この溶液を、使用する重合性のアニオン性両親媒性界面活性剤16の相転移温度Tc以上の温度に加熱する。この加熱溶液に重合性のアニオン性両親媒性界面活性剤16を加えて溶解し、充分に搅拌する。次に、Tc以上の温度で保ちながら、この溶液に超音波を照射することによりベシクルを形成する。

【0068】かかる後、キセノンランプ等を用いて紫外線を照射して、ベシクルを形成した重合性のアニオン性両親媒性界面活性剤16を光重合させ、高分子化したベシクル本体13を形成する。

【0069】以後の処理すなわち、光異性化物質14とドナー15の吸着、分離、外相系の形成(染料前駆体24の導入)の各処理は、第1の実施例の場合と同じである。次に、第2の実施例の光応答性ベシクル含有物の製造例を示す。

【0070】まず、顔色剤としての酢酸を溶媒である水に溶かし、0.3Mの溶液100ccを調製する。これを約80℃に保ちながら、重合性のアニオン性両親媒性界面活性剤であるリン酸ジウンデセニル・ナトリウム1.5マイクロモルを加えて溶解し、充分に搅拌するか、容器を充分に振盪する。すると、溶液は乳白色状態となり、このとき比較的大きなサイズの多重層ベシクルが形成される。同温度を保ちながら、超音波モジナイザーにより約10分~20分超音波処理すると、溶液は半透明の状態となり、單一層のベシクルが形成される。

【0071】次に25℃の温度で、キセノンランプから紫外線を6~8時間上記溶液に照射すると、重合性アニオン性両親媒性界面活性剤は重合して高分子化されたベシクル本体膜が形成される。以後の光異性化物質とドナーの吸着その他の処理は、第1の実施例と同様に行なう。

【0072】この第2の実施例の光応答性ベシクル含有物は、第1の実施例と同様に動作し、その物質拡散制御方法も第1の実施例の場合と同様である。また、この第2の実施例によれば、第1の実施例で得られる利点に加えて、ベシクル本体膜が高分子化されているため、ベシクル膜の機械的強度がさらに向上し、またベシクル11同士の融合もさらに抑制されるという利点が得られる。

【0073】上記第2の実施例では、ベシクル本体を構成する両親媒性化合物を重合することによりベシクル膜全体を高分子化し、力学的に強いベシクル膜を形成し、ベシクル同士の融合も抑制している。しかしながら、重合によりベシクル膜すなわち2分子膜構造が固定化されるため、液晶状態における二分子膜構造の乱れ(揺らぎ)が起こりにくくなり、二分子膜を介する物質透過性が低下するきらいがある。

【0074】この第3の実施例では、ベシクル膜の機械的強度を向上させながら、しかも物質透過性の低下を抑制するために、ベシクル膜を、高分子化した骨格構造(高分子領域)と非重合化ドメイン(低分子領域)とかなる相分離構造としている。そのために、ベシクル膜構成物質として、重合性のアニオン性両親媒性化合物と非重合性のアニオン性両親媒性化合物を併用する。

【0075】一般に複数種の両親媒性化合物から構成されたベシクルでは、異なる両親媒性化合物間の親和性がその集合状態に大きく影響する。例えば、同じ分子種同士の親和性(自己集合性)が充分に高い両親媒性化合物は、互いに集合し易く、ベシクル膜中で相分離し、自己集合性の弱い両親媒性化合物によって囲まれた孤立したドメインを形成する。

【0076】そこで、自己集合性の比較的弱い両親媒性化合物として重合性のアニオン性界面活性剤を用い、自己集合性の比較的強い両親媒性化合物として非重合性のアニオン性界面活性剤を用い、両者を併用してベシクル膜を作り、集合して相分離して孤立ドメインを形成した非重合性のアニオン性界面活性剤を囲む重合性のアニオ

ン性界面活性剤を重合させて高分子化した骨格構造を形成することにより、機械的強度と、適度な物質透過性を有するベシクル膜（相分離高分子化ハイブリッドベシクル）が作成できる。

【0077】このようなハイブリッドベシクル含有物を図12に示す。このベシクル含有物は、ハイブリッドベシクル11を含有し、そのベシクル本体13の膜厚は、数十オングストローム程度である。サイズは、様々なものが作成できるが、單一ラメラ相のベシクルでは、数十ナノメートルから数ミクロン程度のものが作成できる。

【0078】このハイブリッドベシクル本体13について図13および図14を参照して詳しく説明する。なお、図13は、ハイブリッドベシクル本体13を一部切り欠いて示す立体図、図14は、図13における部分Aの拡大詳細図である。これら図に示されているように、ハイブリッドベシクル本体13は、非重合性のアニオン性低分子両親媒性化合物12の二分子膜からなる孤立した低分子領域17と、重合性のアニオン性両親媒性化合物16を重合して高分子化され、低分子領域17を囲む（連続した）高分子領域18とからなる。

【0079】低分子領域17を構成する二分子膜は、常温において結晶状態にある。この二分子膜の相転移温度をTc1とする。そのような二分子膜を形成する非重合性のアニオン性低分子両親媒性化合物12としては、先に第1の実施例に関して記載した両親媒性化合物を用いることができる。

【0080】高分子領域18は、重合性のアニオン性両親媒性化合物16からなる二分子膜を熱処理や光照射などによって高分子化して形成されたものであり、ベシクル本体13の骨格をなす。この高分子化された骨格を形成する二分子膜も常温において結晶状態にある。なお、この二分子膜は、第1の実施例に関して説明した物質拡散の開始・進行の段階で上記相転移温度Tc1以上の温度に系を加熱したときに、液晶状態または結晶状態のいずれの状態にあってもよいが、ベシクルの骨格としては、結晶状態にある方がより望ましい。このような重合性のアニオン性両親媒性化合物16としては、先に第2の実施例に関して記載した重合性の両親媒性化合物を用いることができる。

【0081】このように構成されるベシクル本体13の界面には、図12に示されるように、第1の実施例および第2の実施例におけると同様にシストラנס光異性化物質14と、ドナー分子15が吸着されている。

【0082】以上述べたハイブリッドベシクル膜は、相転移温度Tc1以上の温度においては、液晶状態の非重合性のアニオン性両親媒性化合物からなる低分子領域17が、高分子領域18の骨格により支持されることとなるので、ベシクルは、全体として安定となり、しかも液晶状態において非重合性両親媒性化合物12からなる低分子領域17の有する良好な物質透過性を確保できる。

【0083】なお、ベシクル内相物質22およびベシクル外相物質24およびベシクル内相の溶媒23およびベシクル外相の溶媒21は、第1の実施例と同様であるので詳しい説明を省略する。以上述べたハイブリッドベシクル含有物は、基本的に第1の実施例のベシクル含有物を製造する手順に準じて製造できる。その一例を以下説明する。

#### (1) 溶液の加熱

【0084】ベシクル内相に封入すべき第1のターゲット物質22を溶媒23に溶かす。この溶液を非重合性のアニオン性両親媒性化合物12の相転移温度Tc1および重合性のアニオン性両親媒性化合物16の相転移温度Tc2のいずれよりも高い温度Tcに熱する。

#### (2) 両親媒性化合物の投入

非重合性のアニオン性両親媒性化合物12および重合性のアニオン性両親媒性化合物16を上記工程(1)で調製した溶液に溶かし、十分に攪拌する。

#### (3) ベシクル本体の形成

上記工程(2)で得られた溶液をTc以上温度に保ちながら、超音波を照射し、ベシクルを形成する。

#### (4) 相分離

【0085】上記工程(3)で得られたベシクル含有溶液をしばらく放置して自然冷却する。これによりベシクルの二分子膜内で両親媒性化合物分子の相分離が生じ、非重合性アニオン性両親媒性化合物12のドメイン（低分子領域17）およびこれを囲む重合性アニオン性両親媒性化合物16のドメインが形成される。

#### (5) 重合（ドメイン構造の固定）

【0086】次に、工程(4)で得られた相分離ベシクル含有溶液にキセノンランプ等を用いて紫外線を照射して、重合性のアニオン性両親媒性化合物16を光重合させて高分子領域18を形成する。これにより、相分離構造が固定される。

【0087】なお、この重合反応は、モノマーの共有結合を介する集合と解釈できるため、重合反応前には均一に混合された二分子膜状態であっても、重合反応の進行に伴い自然に相分離が誘起される。従って、上記相分離工程(4)を省略することができる。以後の処理は、第1の実施例と同様である。上記相分離ハイブリッドベシクル含有物の製造例を以下説明する。

【0088】まず、顕色剤としての酢酸を溶媒である水に溶かし、0.3Mの溶液100ccを調製する。これを約80℃に保ちながら、非重合性のアニオン性両親媒性化合物であるリン酸ジドデシル・ナトリウム5マイクロモルと重合性のアニオン性両親媒性界面活性剤であるリン酸ジウンデセニル・ナトリウム10マイクロモルを加えて溶解し、充分に攪拌するか、容器を充分に振盪する。すると、溶液は乳白色状態となり、このとき比較的大きなサイズの多重層ベシクルが形成される。同温度を保ちながら、超音波ホモジナイザーにより約10分～2

0分超音波処理すると、溶液は半透明の状態となり、単一層のベシクルが形成される。

【0089】次に、25℃の温度で、キセノンランプから紫外線を6~8時間上記溶液に照射すると、重合性アニオン性両親媒性化合物が光重合し、それに伴ってベシクルの二分子膜構造が相分離し、固定化されたドメイン構造を有するハイブリッドベシクル膜が形成される。

【0090】しかし後、カチオン性光異性化物質としてのN-メチル-4-( $\beta$ -スチリル)ビリジニウムクロリド15マイクロモルとドナー分子としてのトリス

(2,2-ビビリジン)ルテニウムジクロリド0.1マイクロモルを溶媒に溶かし、これを上記ハイブリッドベシクル含有溶液に加え、それぞれベシクル膜の表面に吸着させる。ついで、得られた溶液系をゲル濾過して、ハイブリッドベシクル膜外に残存する酢酸等を取り除く。最後に、ベシクル外相物質である染料前駆体としてのクリスタルバイオレットをこの溶液に添加する。

【0091】本実施例の相分離ハイブリッドベシクル含有物の動作およびその物質拡散光制御方法は、第1の実施例のベシクル含有物の場合と同様であるが、物質拡散は、主として、高分子化された骨格構造(高分子領域18)に支持された液晶状態の非重合性の両親媒性化合物のドメイン(低分子領域17)の膜を通して行なわれる。

【0092】この第3の実施例によれば、ベシクルの高い機械的強度は高分子領域18により確保され、他方良好な物質透過性は、低分子領域17によって確保されるので、ベシクルの閉じた構造の破裂やベシクル同士の融合がきわめて起こり難く、しかも膜透過性も良好な電子リレーによる高感度の膜透過制御ベシクル系が得られる。

〈第4の実施例〉この実施例は、光に応答する波長がそれぞれ異なる複数種の電子リレーベシクルを用いた応用例である。図15は、第4の実施例によるベシクル含有物をその物質拡散制御光学系とともに示す模式図である。

【0093】図15に示すように、このベシクル含有物は、応答波長が異なる複数種の光応答性電子リレーベシクルを含有する。図15では、3種類のベシクル11a、11b、11cを示してあり、簡便のため、各種1個ずつを示している。ベシクルのタイプとしては、第1ないし第3の実施例で示したベシクルのいずれをも使用できる。

【0094】このような応答波長の異なる電子リレーベシクルは、それぞれ励起波長が異なるドナー分子を用いることによって作製できる。各電子リレーベシクルの内相には、それぞれ異なるターゲット物質例えばそれぞれ異なる発色能を有する染料前駆体22a、22bおよび22cが溶媒23に溶解されている。ベシクル外相のターゲット物質24は、1種類の顔色剤であり、溶媒21

に溶解されている。

【0095】このような光応答性ベシクル含有物のベシクル膜の物質透過性を制御するための光源装置がベシクル含有物の外部に配設されている。この光源装置は、第1の光源(紫外光源)30と、電子リレーベシクル11a、11bおよび11cのドナーのそれぞれの励起波長に対応した波長の光を有する単色光源31a、31bおよび31cからなる第2の光源(可視光源)31とからなる。電子リレーベシクル11a~11cの各ドナーの励起波長をそれぞれ $\nu_a$ 、 $\nu_b$ および $\nu_c$ で示す。さて、次に、以上の構成のベシクル含有物の物質拡散光制御方法を図16を参照して説明する。

(a) 初期状態(図16のST1)

【0096】熱的に安定な初期状態では、ベシクル膜の物質透過性は低く、ベシクル内相の染料前駆体22a~22cとベシクル外相の顔色剤24は各ベシクル膜11a、11bおよび11cにより隔離されているので、溶液系の色変化は生じない。

(b) 第1の光( $h\nu_1$ )の照射(シス異性化)(図16のST2)

【0097】図15に示す第1の光源30から、波長 $\nu_1$ のスペクトル成分光を含む光 $h\nu_1$ をベシクル11a~11c全体に照射して、全てのベシクル11a~11cの全ての光異性化物質を励起しシス状態に異性化させる(すなわち、光異性化物質からなる光応答性バルブ膜をすべて閉状態に切り換える)。しかしながら、ベシクル11a~11c全体としては、なお物質透過性は低いので、ベシクル内相物質(染料前駆体)22a~22cはベシクル外相へ拡散せず、またベシクル外相物質(顔色剤)24もベシクル内相へ拡散しない。従って、溶液系の色変化は依然生じない。なお、この過程においては、ドナー分子は関与しない。

(c) 第2の光( $h\nu_2$ 、 $h\nu_3$ 、 $h\nu_4$ )の照射(電子リレーによるトランス異性化)(図16のST3)

【0098】図15に示す第2の光源31a~31cから、波長 $\nu_2$ ~ $\nu_4$ の光 $h\nu_2$ ~ $h\nu_4$ をその強度を制御しながらそれぞれ独立にベシクル11a~11cに照射する。各ドナー分子は、その固有の波長依存性のある吸光率で光を吸収し、光励起されるので、溶液中のトランス異性化するベシクルの種類と量を照射する励起光の強度により制御することができる。

【0099】簡便のため、光 $h\nu_2$ のみを照射する場合を例にとって説明すると、充分に短い光照射時間では全てのベシクル11aのドナー分子が励起状態になるものではない。すなわち、固有の吸光率に支配され、ドナー分子が光 $h\nu_2$ を吸収して励起されたベシクル11aでは、シス状態の光異性化物質の分子全てが電子リレーによってトランス異性化する(すなわち、光応答性バルブ膜が閉状態に切り替わる)が、ドナー分子が励起されなかつたベシクル11aでは、光異性化物質はシス状態

(光応答性バルブ膜が開状態)のままである。いうまでもなく、励起波長の異なるドナーを有するベシクル 11b および 11c では、光異性化物質はシス状態(光応答性バルブ膜が開状態)のままである。このように、照射する励起光の波長の選択と光の照射強度の制御により溶液中のトランス異性化するベシクルの種類と量を制御できる。このことは、波長  $\nu_a$  の光  $h\nu_a$  のみ、および波長  $\nu_a$  の光  $h\nu_a$  のみを照射した場合でも同じである。

【0100】すなわち、波長  $\nu_a$  ~  $\nu_a$  の光の選択と照射強度により、溶液中のトランス異性化するベシクルの種類と量をそれぞれ独立に制御することができる。なお、この過程は、電子リレー反応に基づくものであるので、きわめて高感度の光応答性が得られる。

(d) 物質拡散の開始・進行(図 16 の ST 4)

【0101】次に、ベシクル系を相転移温度  $T_c$  以上の温度に加熱して、ベシクル 11a ~ 11c を構成するアニオン性両親媒性物質の二分子膜を液晶状態に相転移させる。

【0102】このとき、光異性化物質がトランス異性化しているベシクル 11a ~ 11c にあっては、ベシクル膜全体としては物質の透過性が低い状態にあるので、溶液系の色変化には関与しない。他方、光異性化物質がシス状態のままにあるベシクル 11a ~ 11c では、ベシクル膜の物質透過性が高くなるので、顕色剤 24 と染料前駆体 22a ~ 22c がベシクル膜を透過して相互に拡散し始め、両者が反応して色素 25a ~ 25c を生成し、発色する。

【0103】従って、上記第 2 の光照射の段階で定まったトランス異性化したベシクルの種類と量に支配されて、染料前駆体 22a ~ 22c と顕色剤 24 との反応が進行し、それぞれに固有の色を有する色素 25a ~ 25c を生成することとなる。

【0104】すなわち、上記第 2 の光照射の段階でトランス異性化しなかったベシクル 11a ~ 11c の種類と量に支配されて、染料前駆体による色素の生成量が決まることがあるのである。また、色素 25a ~ 25c の生成量は、時間の経過とともに増加し、発色濃度も高まるので、溶液系の発色濃度は、拡散時間によっても制御することができる。

(e) 物質拡散の停止(図 16 の ST 5)

加熱を停止し、ベシクル系の温度が相転移温度  $T_c$  未満になると、ベシクル膜を構成する二分子膜が結晶状態に相転移する。その結果、ベシクル膜の物質透過性が低下し、溶液系の色変化は停止する。

(f) 第 2 の光( $h\nu_a$ 、 $h\nu_a$ 、 $h\nu_a$ ) の充分な照射(潜在的膜透過情報の消去)(図 16 の ST 6)

【0105】図 15 に示す第 2 の光源 31 から、波長  $\nu_a$ 、 $\nu_a$ 、 $\nu_a$  の光を充分な強度でまたは充分な時間照射することによって全てのベシクル 11a ~ 11c のドナー分子を励起し、それにより全てのベシクル 11a ~

11c の全ての光異性化物質を電子リレー反応によりトランス異性化させる(すなわち、光応答性バルブ膜が閉状態に切り替わる)。この後は、再びベシクル溶液を  $T_c$  以上の温度に加熱してもベシクル膜の物質透過性が低くなっているため、拡散による発色反応は生じない。すなわち、各々のベシクル 11a ~ 11c に潜在的に記録された発色に関する情報が消去されることとなる。

【0106】以上述べた第 4 の実施例の構成によれば、波長  $\nu_a$ 、 $\nu_a$ 、 $\nu_a$  の光により電子リレーべシクルによる発色反応のスイッチングをそれぞれ独立に制御できる。従って、波長  $\nu_a$ 、 $\nu_a$ 、 $\nu_a$  の光を同時に照射してもよい。以上のようにして、例えば上述の 3 種の染料前駆体を 3 原色としてそれぞれ拡散制御することにより、各種の色変化を制御することができる。

【0107】以上本発明を具体的な実施例に関して説明したが、本発明はそれらに限定されるものではない。例えば、上記第 1 ないし第 3 の実施例では、ベシクル内相に顕色剤を、ベシクル外相に染料前駆体を配したが、ベシクル内相に染料前駆体を、ベシクル外相に顕色剤を配した構成でも同様の効果を得ることができる。また、上記各実施例では、ベシクル内外相に配するターゲット物質として相互に化学反応して発色する物質を用いているが、ベシクル内外相に配する物質としては、これに限らず、相互に拡散し、反応する種々の物質を用いることができる。

【0108】

【発明の効果】本発明によれば、二分子膜のイオン性界面の静電場においてドナー分子からの一電子移動がトリガーとなって隣接する一群のアクセプター分子の間で電子リレーによる連鎖的トランス異性化が生じることを利用し、特定波長の光照射によって、ベシクル界面に吸着された光異性化物質の分子薄膜の膜透過性の変化(開閉状態の切り替え)を生起させてベシクル内相物質と外相物質の相互拡散を制御するようにしたので、ベシクル膜を透過するターゲット物質の拡散量を特定波長の光照射により精密に制御できるという高感度の系(光応答性ベシクル含有物)が得られる。なお、このような本発明の光応答性ベシクル含有物は、例えば、記録装置、表示装置、センサー等に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施例による光応答性ベシクル含有物を示す模式図。

【図 2】上記第 1 の実施例による光応答性ベシクル含有物をその物質拡散制御光学系とともに示す模式図。

【図 3】本発明の第 1 の実施例による光応答性ベシクル含有物の製造方法を示す工程説明図。

【図 4】本発明の第 1 の実施例による光応答性ベシクル含有物の製造方法を示す工程説明図。

【図 5】本発明の第 1 の実施例による光応答性ベシクル含有物の製造方法を示す工程説明図。

【図 6】本発明の第1の実施例による光応答性ベシクル含有物の基本動作を示す段階説明図。

【図 7】本発明の第1の実施例による光応答性ベシクル含有物の基本動作を示す段階説明図。

【図 8】本発明の第1の実施例による光応答性ベシクル含有物の基本動作を示す段階説明図。

【図 9】本発明の第1の実施例による光応答性ベシクル含有物の基本動作を示す段階説明図。

【図 10】本発明の第1の実施例による光応答性ベシクル含有物の物質拡散光制御方法を工程順に示す説明図。

【図 11】本発明の第2の実施例による光応答性ベシクル含有物を示す模式図。

【図 12】本発明の第3の実施例による光応答性ベシクル含有物を示す模式図。

\* 【図 13】図 12 に示したベシクルの模式的部切欠立体図。

【図 14】図 13 の部分 A の拡大詳細図。

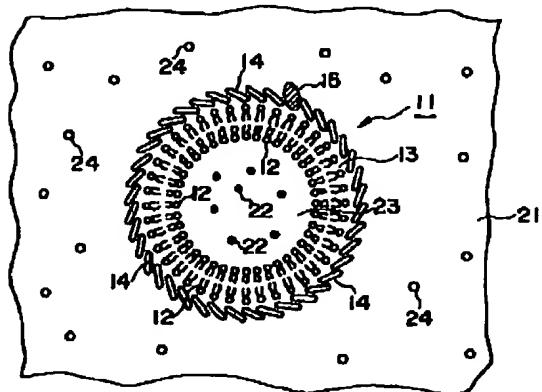
【図 15】本発明の第4の実施例による光応答性ベシクル含有物をその物質拡散制御光学系とともに示す模式図。

【図 16】本発明の第4の実施例による光応答性ベシクル含有物の物質拡散光制御方法を工程順に示す説明図。

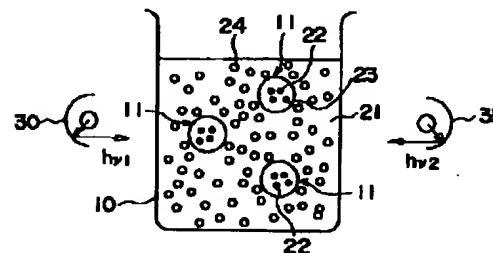
【符号の説明】

10 11, 11a, 11b, 11c … ベシクル、12 … 非重合性両親媒性化合物、13 … ベシクル本体、14 … 光異性化物質、15 … ドナー、16 … 重合性両親媒性化合物、22, 24 … ターゲット物質、30 … 第1の光源、31 … 第2の光源。

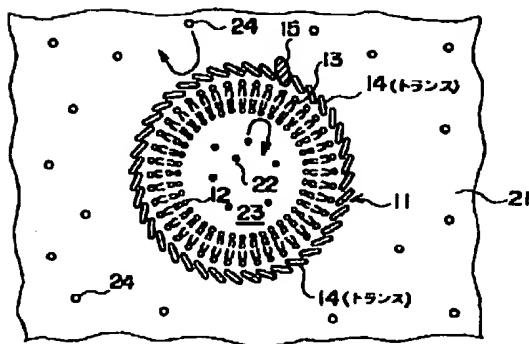
【図 1】



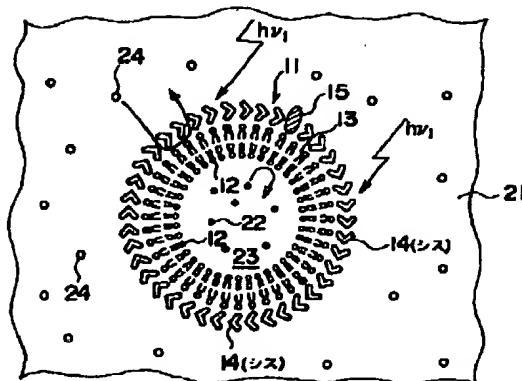
【図 2】



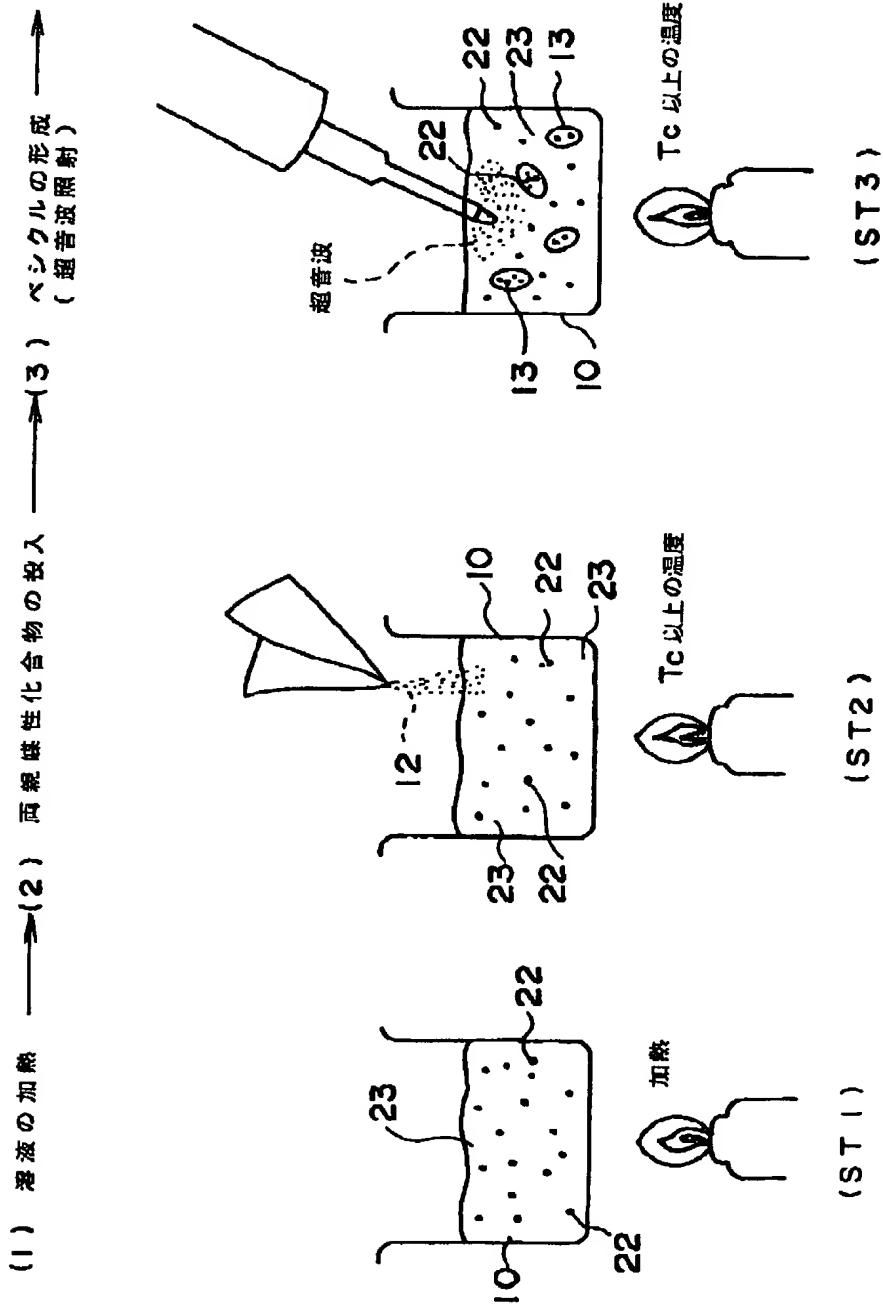
【図 6】



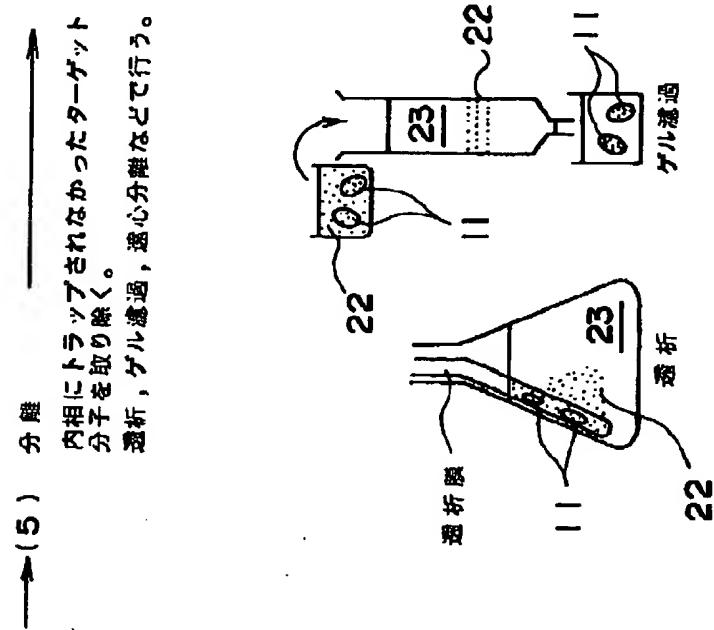
【図 7】



【図3】



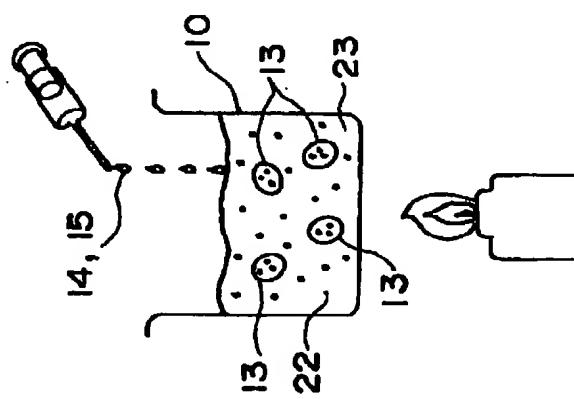
【図4】



→(4) 光属性化物質とドナーの吸着

内相にトラップされたターゲット分子を取り除く。  
透析、ゲル通過、遠心分離などで行う。

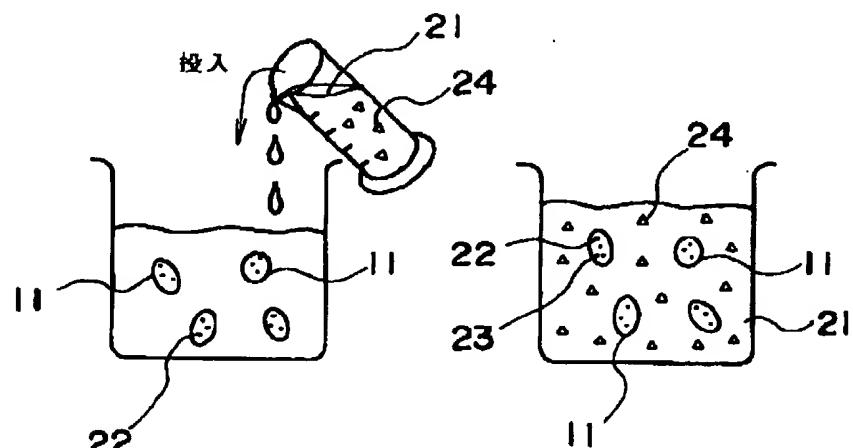
(ST 5)



(ST 4)

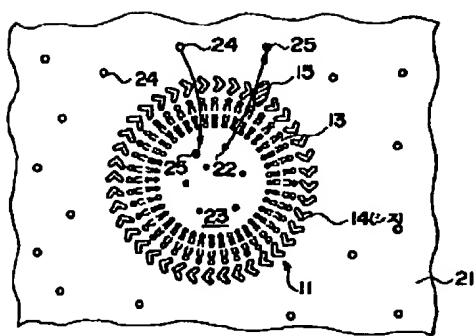
【図5】

→ (6) 外相系の形成 → 完成

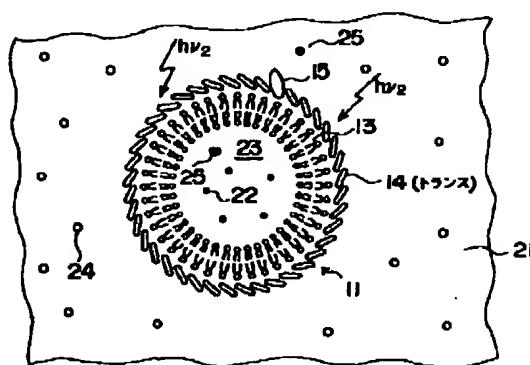


(ST 6)

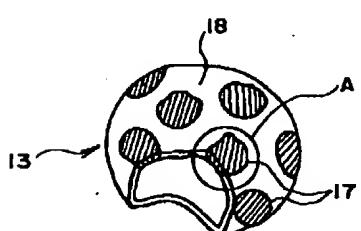
【図8】



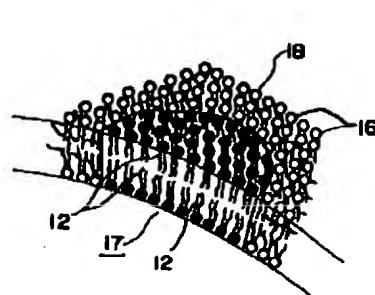
【図9】



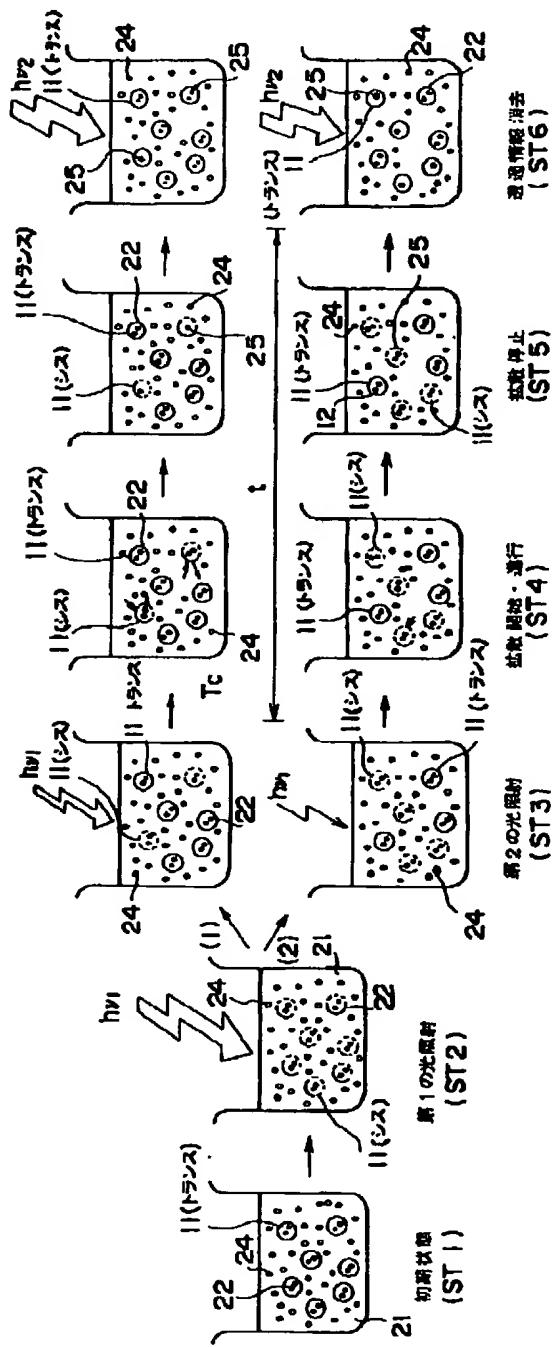
【図13】



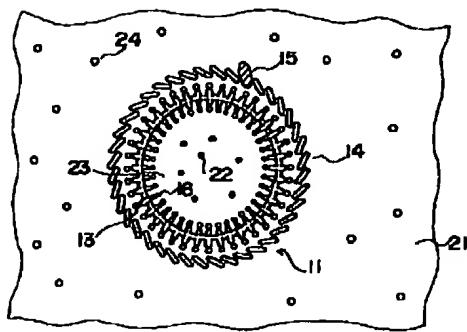
【図14】



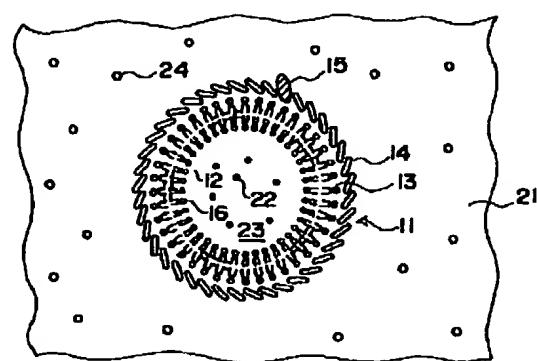
【図10】



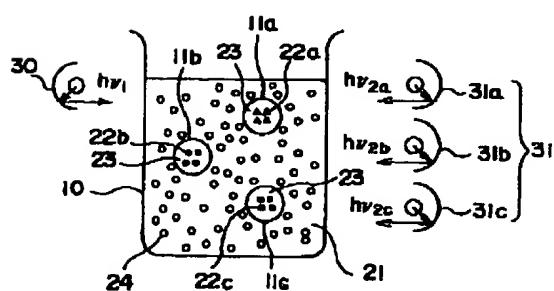
【図11】



【図12】



【図15】



【図16】

